

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Tetsuyuki KANEKO, et al.
Title: SUPERCONDUCTING WIRE AND
MANUFACTURING METHOD
THEREOF
Appl. No.: Unassigned
Filing Date: 10/10/2000
Examiner: Unassigned
Art Unit: Unassigned



CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- Japan Patent Application No. 11-373239 filed December 28, 1999.

Respectfully submitted,

Date October 10, 2000

FOLEY & LARDNER
Washington Harbour
3000 K Street, N.W., Suite 500
Washington, D.C. 20007-5109
Telephone: (202) 672-5407
Facsimile: (202) 672-5399

By Philip J. Anticola Reg. No. 38,819
for / David A. Blumenthal
Attorney for Applicant
Registration No. 26,257

Tetsuyuki KANEKO
40256/120

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.



出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 2 8 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 7 3 2 3 9 号

出 願 人

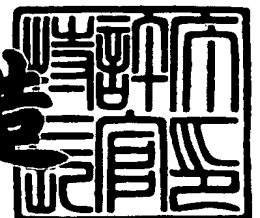
Applicant (s):

住友電気工業株式会社

2 0 0 0 年 8 月 2 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 6 6 9 0 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 1991627

【提出日】 平成11年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 12/10

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会
社 大阪製作所内

 【氏名】 兼子 哲幸

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会
社 大阪製作所内

 【氏名】 上山 宗譜

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会
社 大阪製作所内

 【氏名】 三雲 晃

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会
社 大阪製作所内

 【氏名】 綾井 直樹

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会
社 大阪製作所内

 【氏名】 小林 慎一

【特許出願人】

 【識別番号】 000002130

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

 【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100083703

【弁理士】

【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】

【識別番号】 100091409

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 英彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100099922

【弁理士】

【氏名又は名称】 甲田 一幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 超電導線材およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物超電導材と、
前記酸化物超電導材表面を被覆し、かつ金属よりなる金属被覆材と、
前記金属被覆材表面に埋込まれた複数のセラミック材とを備えた、超電導線材

。 【請求項 2】 前記複数のセラミック材は、粒子および繊維の少なくともいずれかの形態を有している、請求項 1 に記載の超電導線材。

【請求項 3】 前記セラミック材は酸化物である、請求項 1 または 2 に記載の超電導線材。

【請求項 4】 前記セラミック材は、アルミナ、マグネシアおよびジルコニアよりなる群から選ばれる 1 種以上の材質よりなる、請求項 3 に記載の超電導線材。

【請求項 5】 前記酸化物超電導材の材質はビスマス系超電導体である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の超電導線材。

【請求項 6】 前記金属被覆材の材質は銀を主体とする、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の超電導線材。

【請求項 7】 少なくとも超電導相を含む部材表面を被覆しかつ金属よりなる金属被覆材表面に複数のセラミック材を埋込んだ状態で熱処理を施す、超電導線材の製造方法。

【請求項 8】 前記セラミック材を前記金属被覆材に埋込む工程は、前記金属被覆材表面に複数の前記セラミック材をまぶした状態で、前記セラミック材と前記金属被覆材とを機械的に加圧する工程を有する、請求項 7 に記載の超電導線材の製造方法。

【請求項 9】 前記機械的に加圧する工程は、押出、引抜伸線、圧延およびプレスよりなる群から選ばれる 1 種以上の方法により行なわれる、請求項 8 に記載の超電導線材の製造方法。

【請求項 10】 前記セラミック材を前記金属被覆材に埋込む工程は、前記

金属被覆材表面に複数のセラミック材を接触させて熱処理する工程を有する、請求項 7 に記載の超電導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超電導線材およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

銅系酸化物超電導材料を金属被覆することからなる超電導線材を製造する場合、一般的に酸化物粉末を銀などの金属パイプに充填して単芯材が作られる。その単芯材を複数本束ねて、別の銀などの金属パイプに挿入することで多芯構造が得られる。その多芯構造の母線に伸線、圧延などの加工を施し線材形状にした後、熱処理することで超電導性を有する線材が得られる。このような製造法で作製される超電導線材において、実用上重要とされるポイントは以下の 3 点である。

【0003】

- (1) 超電導線材が高い臨界電流値を有すること。
- (2) 超電導線材に膨れなどの欠陥がないこと。

【0004】

- (3) 超電導線材に各種の外部力が印加されたときに臨界電流値が落ちないこと（機械的強度が高いこと）。

【0005】

(1) について臨界電流値を大きく左右するのは、超電導性を有する粉末部を目的とする超電導相へいかに高純度に変態（反応）させるかである。超電導体は酸化物であるため、その反応時に酸化物と外気のガス（特に酸素）との出入りが必然的に起こる。そのため、ガス（特に酸素）の出入りをスムーズ（自然状態に近い）に行なわせることが高純度の超電導相を得るポイントである。

【0006】

(2) の膨れ現象は、上記の酸化物の反応と関連しており、反応時に粉末より放出される酸素ガスが線材内部に溜まり、それが熱処理工程で膨脹し、線材を膨

らませることで生ずる。

【0007】

上記（１）、（２）を解決するために、金属被覆酸化物超電導線材では、その被覆材に銀が用いられている。銀は酸素の透過性が高く、かつ酸素がスムーズに線材内部と外雰囲気を行き来する。これに加え、その銀被覆の厚さを薄くすること（薄肉化）や、強制的に銀に穴をあけ、より酸素の出入りを容易にする方法がとられている。このように銀に穴をあける方法は、たとえば特開平 1 - 1 6 1 6 2 3 号公報に開示されている。

【0008】

上記（３）については、銀を使用する場合、純銀自体の機械的強度が低いため、一般的には純銀ではなく、第 2、第 3 の金属を銀に添加することで強度を上げる手法がとられている。つまり、第 2、第 3 の金属が添加された銀を出発材料（被覆用管：合金管と呼ぶ）に用いることで、添加材が熱処理時に酸化され被覆部内で酸化材として分散することにより強度が上がる。このような手法は、たとえば Y. Hikichi et al., "Development of Ag-Mg- α Alloy Sheathed Bi2223 Multifilament Tapes", Advances in Superconductivity XI, November 16-19, 1998, Fukuoka, pp.915-918に開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記（１）、（２）および（３）を同時に満たすことは従来の技術では困難である。なぜならば、（１）、（２）を解決するための、被覆材を薄くする方法、または強制的に穴をあける方法では、被覆部の機械的強度が落ちるからである。つまり、機械的強度は被覆部の量の増加に伴って高くなるが、被覆材を薄くすると被覆部の量が少なくなるため機械的強度が低くなる。また局所的に穴が存在する場合は、その部分の強度が極端に落ち、結果的に平均強度が落ちる。

【0010】

一方、強度を上げるために、第 2 の金属を添加した銀被覆管を用いる場合の欠点としては、次のものが挙げられる。

【0011】

酸化物超電導体、特にビスマス系超電導体は銀とは極めて反応し難く、銀と接触している場合はスムーズに目的とする超電導相に移行しやすい。しかし、銀以外の元素（成分）とは非常に反応しやすく、それによって粉末部の組成ずれが起き、目的とする超電導相の高純度化が難しい。これにより、合金管を使用した線材の臨界電流は純銀管を使用した線材に比べて低いものとなる。

【0012】

それゆえ本発明の目的は、高い臨界電流値を有し、膨れなどの欠陥がなく、さらに機械的強度の高い超電導線材およびその製造方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の超電導線材は、酸化物超電導材と、その酸化物超電導材表面を被覆しかつ金属よりなる金属被覆材と、金属被覆材表面に埋込まれた複数のセラミック材とを備えている。

【0014】

本発明の超電導線材では、セラミック材を金属被覆材の外表面から埋込むことにより、その埋込まれた部分の金属被覆材の外皮が部分的に薄くなる。これに加えて、埋込まれたセラミック材と金属被覆材との接触界面がガスの通り道となりガスの出入りが容易となる。これが、従来技術の薄肉化と同じ効果をもたらす。よって、超電導性を有する粉末部を超電導相へ高純度に変態させることができるとともに、膨れ現象などの欠陥を低減することができる。

【0015】

また薄肉化ではあるが、構造的に金属被覆材にセラミック材が分散することになり、機械的強度向上の効果がもたらされる。

【0016】

金属被覆材の外表面からセラミック材を埋込むため、セラミック材と超電導粉末部の接触機会が小さく、超電導粉末部の組成ずれを起こしにくい。よって、高純度の超電導相が得られる。

【0017】

以上より、高い臨界電流値を有し、膨れなどの欠陥がなく、さらに機械的強度の高い超電導線材を得ることができる。

【0018】

上記の超電導線材においては、複数のセラミック材は粒子および繊維の少なくともいずれかの形態を有していることが好ましい。

【0019】

このようにいずれの形態においても、ガスの出入りが容易となり、かつ機械的強度が向上する。

【0020】

上記の超電導線材においては、セラミック材は酸化物であることが好ましい。

これにより、セラミック材の金属元素を金属被覆材表面にめっきし、後に続く熱処理過程でその金属元素を酸化物へと移行させてセラミック材とする手法が可能となる。

【0021】

上記の超電導線材においては、セラミック材は、アルミナ、マグネシアおよびジルコニアよりなる群から選ばれる1種以上の材質よりなることが好ましい。

【0022】

これにより、特に高い臨界電流値を得ることができるとともに、セラミック材として適切な材質を適宜選択することが可能となる。

【0023】

上記の超電導線材においては、酸化物超電導材の材質は、ビスマス系超電導体であることが好ましい。

【0024】

このようにビスマス系の酸化物超電導体は、本発明の構成に適している。

上記の超電導線材においては、金属被覆材の材質は銀を主体とするものである。

【0025】

これにより、酸化物超電導材が超電導相へ高純度に変態する際の酸素の出入りをスムーズに行なわせることが可能になるとともに、金属被覆材と酸化物超電導

材との反応を防止することができる。

【0026】

本発明の超電導線材の製造方法では、少なくとも超電導相を含む部材表面を被覆しかつ金属よりなる金属被覆材表面に複数のセラミック材を埋込んだ状態で熱処理が施される。

【0027】

本発明の超電導線材の製造方法では、複数のセラミック材が埋込まれた状態とされるため、上述したように高い臨界電流値を有し、膨れなどの欠陥がなく、さらに機械的強度の高い超電導線材を製造することができる。またセラミック材は酸化物超電導体と反応し難いため、セラミック材を金属被覆材表面に埋込んだ状態で熱処理を施しても、酸化物超電導材の超電導相への移行はスムーズに進行する。

【0028】

上記の超電導線材の製造方法においては、セラミック材を金属被覆材に埋込む工程は、金属被覆材表面に複数のセラミック材をまぶした状態で、セラミック材と金属被覆材とを機械的に加圧する工程を有することが好ましい。

【0029】

これにより、複数のセラミック材を金属被覆材中へ埋込むことが可能となる。

上記の超電導線材の製造方法においては、機械的に加圧する工程は、押出、引抜伸線、圧延およびプレスよりなる群から選ばれる1種以上の方法により行なわれることが好ましい。

【0030】

これにより、セラミック材を機械的に加圧して金属被覆材に埋込む方法を、適切に選択することが可能となる。

【0031】

上記の超電導線材の製造方法においては、セラミック材を金属被覆材に埋込む工程は、金属被覆材表面に複数のセラミック材を接触させて熱処理する工程を有することが好ましい。

【0032】

これにより、セラミック材の金属元素（たとえばアルミニウム、マグネシウム、ジルコニウムなど）を金属被覆材表面にめっきし、後続く熱処理過程でその金属元素を酸化物へと移行させてセラミック材とすることが可能となる。

【0033】

【実施例】

以下、本発明の実施例について図に基づいて説明する。

【0034】

図1は超電導線材の構成を概略的に示す一部断面斜視図であり、図2は図1の矢印A方向から見た図である。

【0035】

図1および図2を参照して、超電導線材5は、複数本の酸化物超電導材1と、酸化物超電導材1の表面を被覆しかつ金属よりなる金属被覆材2と、その金属被覆材2の表面に埋込まれた複数のセラミック粒子または繊維3とを有している。

【0036】

酸化物超電導材1の材質は、たとえばビスマス系超電導体よりなっていることが好ましく、金属被覆材2はたとえば銀を主体とする材質よりなっていることが好ましい。またセラミック粒子、繊維3は、酸化物であることが好ましく、具体的には、アルミナ、マグネシアおよびジルコニアよりなる群から選ばれる1種以上の材質よりなることが好ましい。

【0037】

次に、上記の構成を有する酸化物超電導線材の製造方法について説明する。

図3は、本発明の一実施例における酸化物超電導線材の製造方法を示す図である。図3を参照して、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.8:0.3:1.9:2.0:3.0$ の組成比になるよう、酸化物あるいは炭酸化物の原料粉を混合した。これに $700\sim 860^{\circ}\text{C}$ 程度の熱処理を複数回施し、多量の $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_Z$ (Bi-2212相と呼ぶ)と少量の $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_Z$ (Bi-2223相と呼ぶ)および非超電導相から構成される粉末を用意した。次に、脱気処理を行なった後に粉末を銀パイプに充填した。脱気処理の温度は、上記の粉末の構成相を変えない条件に設定した。

【0038】

この粉末が充填された銀パイプ（単芯の素線）を伸線により縮径加工した。この縮径した素線を切断して61本の嵌合用素線を得た。この61本の嵌合用素線を別の銀パイプ内に挿入し、61芯を持つ多芯構造を形成した。

【0039】

多芯母材に脱気処理を施し、さらに高真空中に内部を真空引きして電子ビーム溶接で蓋をし、内部を真空状態に維持した。

【0040】

この密封された多芯構造母材に伸線加工を施し、長尺材とした後、圧延加工を施しテープ形状の線材を得た（ステップS1）。図4に示すようにセラミック粒子または繊維3が含まれている紙テープ10と上記の多芯構造のテープ材5aとを互いに交互になるようパンケーキ状に巻き上げたうえで、台の上に置いた（ステップS2）。そして、この台ごと大気中にて850℃程度の温度で50時間以上の熱処理を行なった（ステップS3）。この段階で紙テープ10に含まれていたセラミック粒子、繊維3がテープ材5aの銀被覆上に付着し、一部埋込まれていた。この超電導テープ5aにもう一度圧延工程を施した（ステップS4）。これにより、付着したセラミック粒子、繊維3はより強固に銀被覆内に埋込まれた。この後、再度の熱処理を行なうために図4と同様、セラミック粒子、繊維3が含まれている紙テープ10とともに超電導テープ5aを巻き、大気中にて850℃程度の温度で50時間以上の熱処理を施した（ステップS5）。

【0041】

このようにして形成された超電導線材は、図1および図2に示す構成を有していた。また超電導線材の幅は4mm、厚さは0.2mm、断面における超電導部の面積（フィラメントの総面積）は0.25mm²であった。

【0042】

上記工程によって作製されたセラミック埋込酸化物超電導線材と、セラミック材を埋込まないように作製された酸化物超電導線材とについて、臨界電流値、膨れ数および応力（機械的強度）について調べた。その結果を表1に示す。なお、臨界電流値は液体窒素温度で測定した。また膨れ数は1km当りの膨れ数である

。機械的強度は、室温で引張り力をかけ、初期臨界電流値（力をかけない状態）に比べ、臨界電流値が 9 0 % の値になる引張り応力の大きさを評価した。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

	本発明例	比較例
	セラミック埋込	埋込なし
臨界電流値	70A	40A
膨れ数	12	130
応力	100MPa	75MPa

【 0 0 4 4 】

表 1 の結果より、臨界電流値、膨れ数、および機械的強度（応力）のいずれの項目においても、セラミックを埋込んだ酸化物超電導線材の方が優れていることがわかる。

【 0 0 4 5 】

次に、酸化物超電導線材に埋込むセラミックの材質による臨界電流値の変化について調べた。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 2】

セラミック材質	アルミナ	マグネシア	ジルコニア	アルミナ +マグネシア	アルミナ +ジルコニア	マグネシア +ジルコニア
臨界電流値 (A)	60	58	70	63	75	65
セラミック材質	SiC	LaB ₆	Fe ₂ O ₃	BN	SiO ₂	WO ₃
臨界電流値 (A)	45	43	52	46	45	43

【 0 0 4 7 】

表 2 の結果より、いずれの材質のセラミックでも表 1 のセラミックの埋込のない酸化物超電導線材に比べ高い臨界電流値を持つことがわかる。またこれらの材質の中で、アルミナ、マグネシアおよびジルコニアにおいて特に高い臨界電流値が得られることがわかる。

【 0 0 4 8 】

なお、本実施の形態においては、銀被覆内にセラミック粒子、繊維を埋込む方法として、銀被覆上にセラミック粒子をまぶした状態で圧延などにより機械的に加圧して埋込む方法がとられているが、この方法に限定されるものではない。たとえば、断面円形の丸形状線の場合には、丸形状の線材にセラミック粒子、繊維を付着させた後、圧延工程を通さずに伸線や押出操作が施されてもよい。これらの操作においても、金属被覆の表面に垂直な力が加わるためセラミック粒子、繊維は金属被覆内に埋込まれることになる。また、圧延や伸線や押出以外にプレスなどの方法が用いられてもよい。

【 0 0 4 9 】

また、セラミック粒子、繊維の金属元素（アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウムなど）を銀被覆上にめっきし、後に続く熱処理過程でその金属元素を酸化物のセラミックへと移行させることで、銀被覆内にセラミック粒子、繊維を埋込む方法もある。

【 0 0 5 0 】

今回開示された実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の超電導線材では、セラミック材を金属被覆材の外表面から埋込むことにより、その埋込まれた部分の金属被覆材の外皮が部分的に薄くなる。これに加えて、埋込まれたセラミック材と金属被覆材との接触界面がガスの通り道となりガスの出入りが容易となる。これが、従来技術の薄肉化と同じ効果をもたらす。よって、超電導性を有する粉末部を超電導相へ高純度に変態させることができるとともに、膨れ現象などの欠陥を低減することができる。

【 0 0 5 2 】

また薄肉化ではあるが、構造的に金属被覆材にセラミック材が分散することになり、機械的強度向上の効果がもたらされる。

【0053】

またセラミック材は超電導相と反応し難いため、金属被覆材の外表面からセラミック材が埋込まれても、超電導粉末部の組成ずれの原因とはならない。よって、高純度の超電導相が得られる。

【0054】

以上より、高い臨界電流値を有し、膨れなどの欠陥がなく、さらに機械的強度の高い超電導線材を得ることができる。

【0055】

本発明の超電導線材の製造方法では、複数のセラミック材が埋込まれた状態とされるため、上述したように高い臨界電流値を有し、膨れなどの欠陥がなく、さらに機械的強度の高い超電導線材を製造することができる。またセラミック材は酸化物超電導体と反応し難いため、セラミック材を金属被覆材表面に埋込んだ状態で熱処理を施しても、酸化物超電導材の超電導相への移行はスムーズに進行する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例による酸化物超電導線材の構成を概略的に示す一部断面斜視図である。

【図2】 図1の矢印A方向から見た構成を示す図である。

【図3】 本発明の一実施例における酸化物超電導線材の製造方法を示す図である。

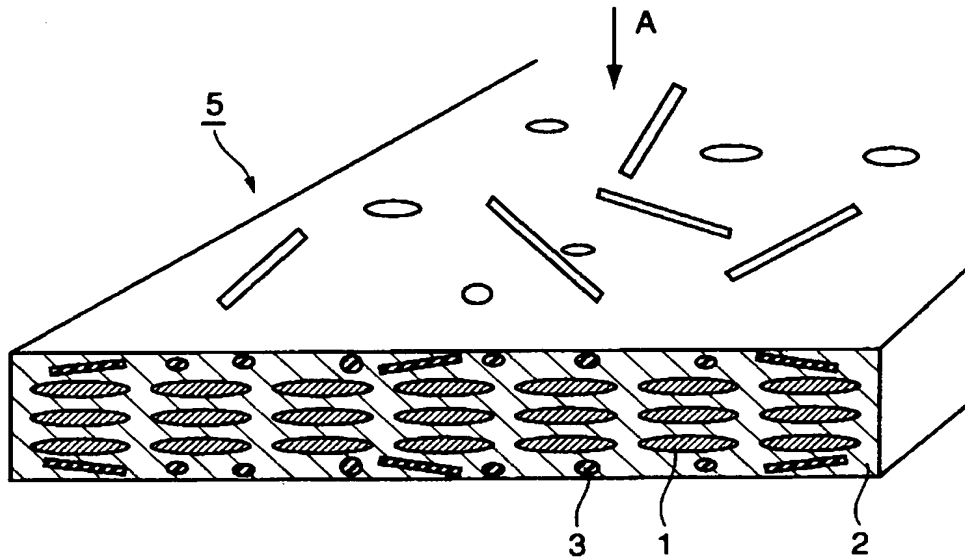
【図4】 セラミック含有紙テープと超電導テープとを互いに交互になるように巻き上げた様子を示す斜視図である。

【符号の説明】

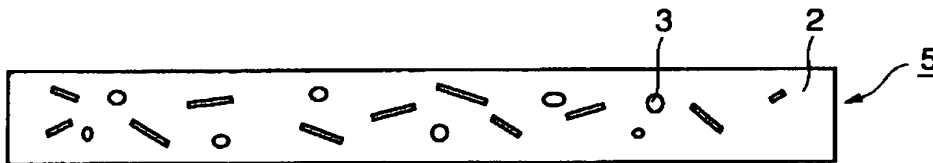
1 酸化物超電導材、2 金属被覆材、3 セラミック粒子または繊維、5 酸化物超電導線材。

【書類名】 図面

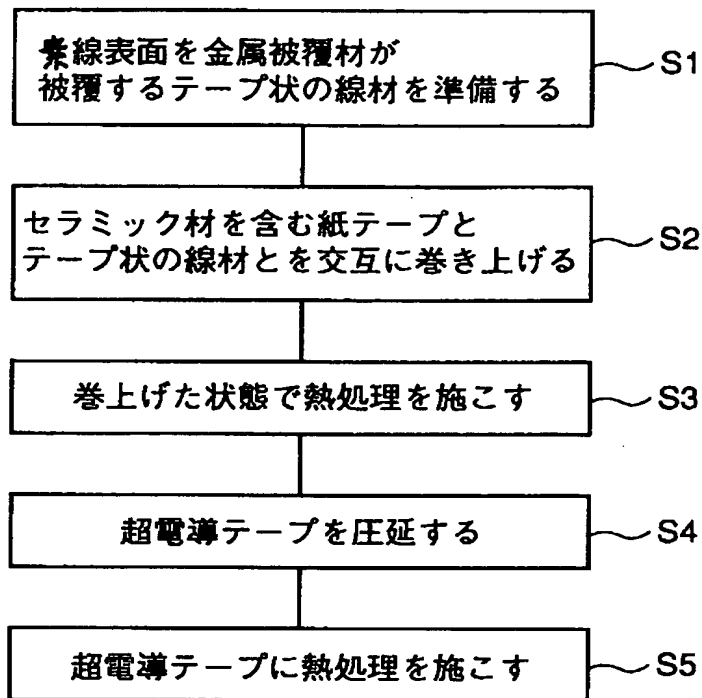
【図 1】



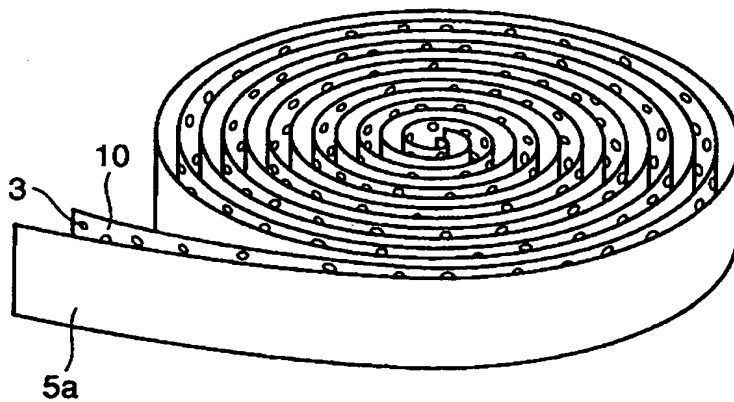
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い臨界電流値を有し、膨れなどの欠陥がなく、さらに機械的強度の高い超電導線材を提供する。

【解決手段】 酸化物超電導材 1 を被覆し、かつ金属よりなる金属被覆材 2 の表面に、複数のセラミック粒子または繊維 3 が埋込まれている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002130]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
氏 名 住友電気工業株式会社

特許庁
特許出願
特許出願
特許出願